Beiträge

zur

Kenntnis der Chromate

des

Blei, Zink, Cadmium und Wismuth.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Schmid

aus Stuttgart.

1892.

Stuttgart.

Druck von Chr. Scheufele.

Beiträge

zur

Kenntnis der Chromate

des

Blei, Zink, Cadmium und Wismuth.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Schmid

aus Stuttgart.

Stuttgart.

Druck von Chr. Scheufele.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0143

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung des Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger im hiesigen Universitätslaboratorium für angewandte Chemie durchgeführt.

Unter Chromaten versteht man bekanntlich Verbindungen des Chromsäureanhydrits mit Metalloxyden. Verbinden sich mehrere Moleküle Chromsäure mit einem Molekül Metalloxyd, so entstehen die Di-, Tri- u. s. w. Chromate; sind dagegen an 2 oder mehr Moleküle Metalloxyd nur ein Molekül Chromsäure gebunden, so werden diese Salze basische Chromate genannt.

Die hervorstechenden Eigenschaften derselben hat sich die Technik nach ihrem Bekanntwerden rasch zu Nutze gemacht und sind es insbesondere die Chromate des Blei und des Zink, die in der Farbentechnik eine hervorragende Rolle spielen, welche sie sich wohl auch in Zukunft trotz der vielen in den letzten Jahrzehnten dargestellten organischen Farbstoffe infolge ihrer ganz vorzüglichen Deckkraft bewahren werden, obgleich sie gegen atmosphärische Einflüsse keine allzu grosse Widerstandsfähigkeit zeigen.

So vervollkommnet nun auch im allgemeinen die Vorschriften zur technischen Darstellung derselben sind, so wenig sind sie von wissenschaftlicher Seite aus beleuchtet worden und finden sich in der Literatur hierüber manche widersprechende und zweifelhafte Angaben.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger stellte ich mir nun die Aufgabe, zunächst durch geeignete Untersuchungen zur Klärung der Konstitution von basischen Bleichromaten des Handels beizutragen und dann weiterhin noch die Zusammensetzung der Chromate des Zink, Cadmium und Wismuth von neuem festzustellen.

Chromate des Blei.

a) Bleichromate des Handels.

Das neutrale Bleichromat ($PbCrO_4$) oder Chromgelb des Handels kommt in mehr als 40 verschiedenen Nüancen in Handel. Zur Darstellung des Chromgelb werden nach C. O. Weber[1]), der soeben eine ausführliche Arbeit über die Technik der Chrompigmente veröffentlichte, sowohl lösliche als unlösliche Bleiverbindungen verwendet. Lösliche Bleiverbindungen wie Bleiacetat, Bleinitrat und eventuell Chlorblei liefern bei der Behandlung mit Kaliumdichromat im allgemeinen feurigere Chromgelbe als die aus Bleikarbonat dargestellten; zur Herstellung gewisser glattbrüchiger Gelbe benutzt man auch nach C. O. Weber frisch gefälltes Bleisulfat, welches sich fast ebenso leicht wie ein lösliches Bleisalz in Chromgelb überführen lässt. Die verschiedenen Nüancen des Chromgelb sind abhängig von der grösseren oder geringeren Verdünnung der angewandten Salzlösungen und dem mehr oder weniger kräftigen Umrühren beim Zusammengiessen der betreffenden Lösungen; in chemischer Beziehung unterscheiden sich die Nüancen nicht; die hellere oder dunklere Nüance ist also nur durch eine verschiedene Dichtigkeit des Niederschlags bedingt.

Beim Digerieren von Chromgelb mit einer zur völligen Umwandlung in basisches Salz unzureichenden Menge kaustischen oder kohlensauren Alkalis entstehen orangefarbene Gemenge von neutralem und basischem Bleichromat, sogenannte Chromorange, deren Nüancen sich um so mehr dem Chromrot nähern, je mehr Alkali zur Entziehung von Chromsäure aus dem Chromgelb angewandt wurde. Weber bestätigt durch mehrere Versuche die schon früher beobachtete Thatsache, dass in je grösserer Verdünnung das Alkali angewandt wird, desto geringer seine Wirkung

---

[1]) Dingler's Polytechn. Journal. B. 279. S. 139.

auf Bleichromat, die bei einer gewissen Verdünnung überhaupt fast gleich Null ist.

Die Darstellung des Chromrots geschieht auf nassem Wege in der Weise, dass man neutrales Bleichromat mit soviel Alkali kocht als erforderlich ist, um die Hälfte der darin enthaltenen Chromsäure zu binden; oder man lässt Kaliumchromat auf basische Bleisalze in der Siedhitze einwirken; ferner auf trockenem Wege nach der von Liebig und Wöhler angegebenen Methode durch Eintragen von neutralem Bleichromat in geschmolzenen K Na Salpeter. Alle Chromrote auf verschiedene Weise dargestellt und in den verschiedensten Nüancen unterscheiden sich von einander nach Liebig und Wöhler[1]) nur durch die Grösse der Krystalle, aus welchen das mikrokrystallinische Pulver besteht; fein zerrieben haben alle dieselbe Farbe.

Chromorange:

Zur Untersuchung gelangten zwei verschiedene reine Handelssorten (d. h. ohne absichtliche Beimengungen) Chromorange aus der Farbenfabrik von G. Siegle in Stuttgart.

Die qualitative Prüfung dieser zwei verschiedenen Nüancen von Chromorange ergab: Pb, CrO_3, CO_2 und H_2O.

Bei den quantitativen Analysen wurden folgende Methoden eingeschlagen:

Als genaueste Methode zur Bleibestimmung wurde nach Vergleichsversuchen der einzelnen Methoden folgende erkannt: Das Bleichromat wird in verdünnter alkoholhaltiger Salpetersäure unter schwachem Erwärmen gelöst, mit Wasser verdünnt uud mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines grösseren Überschusses derselben das Blei als $PbSO_4$ gefällt, die Salpetersäure vollständig verjagt und nach Zusatz von Wasser und einem gleichen Volum Alkohol mindestens 6 Stunden zur vollständigen Abscheidung des Bleisulfats bei Seite gestellt; hierauf das

---

[1]) Poggendorf's Annalen. B. 21. S. 580.

Bleisulfat auf einem Filter mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und als solches zur Wägung gebracht.

Die Chromsäurebestimmung auf jodometrischem Wege lieferte mit der gewichtsanalytischen übereinstimmende Resultate, und wurde bei folgenden Analysen der Chromsäuregehalt jodometrisch bestimmt.

Zur Kohlensäurebestimmung diente Bunsen's Apparat.

Bei der Wasserbestimmung wurde die Erhitzung der Substanz in der Röhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr im getrockneten Luftstrom bis zur Rotglut gesteigert.

Chromorange A.

Die mikroskopische Untersuchung ergab ein amorphes orangefarbenes Pulver, dem grössere Splitter einer weissen Substanz untermengt waren. Die chemische Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	I	II	
Pb O	78,686	78,592	61,32 % Pb Cr O_4
Cr O_3	18,995	19,073	= 21,02 % Pb O
C O_2	1,712	1,800	15,80 % (Pb C O_3)$_2$ Pb (O H)$_2$
H_2 O	0,321	0,366	
	99,714	99,831	

Es sind demnach nach Abzug des als Verunreinigung zu betrachtenden Bleikarbonats in obigem Chromorange

73,58 % Pb Cr O_4
26,42 % Pb O

enthalten.

Chromorange B.

Die Probe stellt ein lebhaft rotes Pulver dar, dessen feurige Nüance dem später zu beschreibenden Chromrot sehr nahe steht. Unter dem Mikroskop zeigte es dasselbe Bild wie Chromorange A. Die Analyse ergab:

	I	II	
Pb O	80,627	80,816	56,82 % Pb Cr O_4
$Cr O_3$	17,615	17,673	= 32,99 % Pb O
$C O_2$	1,138	1,145	10,05 % $(Pb CO_3)_2$ Pb $(OH)_2$
$H_2 O$	0,336	0,314	
	99,716	99,948	

Das reine Chromorange B enthält also
63,27 % Pb Cr O_4
36,73 % Pb O.

Vergleicht man nun das Ergebnis obiger zwei Analysen miteinander, so ersieht man aus dem grösseren Chromsäuregehalt des Orange A, dass zu dessen Darstellung aus neutralem Bleichromat (der Verunreinigung mit Bleikarbonat nach zu schliessen durch Einwirkung von Kaliumbichromat auf ersteres erhalten) weniger Alkali zur Entziehung von Chromsäure verwendet worden sein muss, wie bei Orange B; weiterhin zeigt Orange B die grösste bekannte Basicität des Bleichromats, wie wir später bei den Betrachtungen über Chromrot sehen werden; es besteht also Orange B aus reinem basischem Bleichromat, wenn wir von der Verunreinigung mit Bleikarbonat absehen, und unterscheidet es sich von Chromrot nur dadurch, dass bei dessen Darstellung durch starkes Umrühren eine Krystallisation des basischen Salzes verhindert wurde; während Orange A aus einem Gemenge von neutralem und basischem Bleichromat neben basischem Bleikarbonat besteht.

Erhitzt man Chromorange während mehrerer Stunden bei 105 °, so findet ein kaum bemerkbarer Gewichtsverlust statt, zurückzuführen auf einen kleinen Gehalt an hygroskopischem Wasser, während das übrige Wasser als chemisch gebunden zu betrachten ist. Da nun in der Technik zur

Darstellung des Chromorange fast ausschliesslich basisch kohlensaures Blei, dem meist die Formel $2\ PbCO_3\ Pb(OH)_2$ entspricht, angewandt wird, so lag die Vermutung nahe, dass das bei obigen Analysen erhaltene Wasser auf das basische Bleikarbonat zurückzuführen sein dürfte. In der That zeigte sich diese Vermutung aufs glänzendste bestätigt, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

	berechnete Wassermenge:	gefundene Wassermenge:
Chromorange A enthält:		
$15{,}80\ \%\ 2\ PbCO_3\ Pb(OH)_2$	$= 0{,}353\ H_2O$	$— 0{,}366\ H_2O$
Chromorange B enthält:		
$10{,}05\ \%\ 2\ PbCO_3\ Pb(OH)_2$	$= 0{,}234\ H_2O$	$— 0{,}314\ H_2O$

hiemit dürfte zweifellos festgestellt sein, dass das im Chromorange enthaltene basische Bleichromat keine Hydroxylgruppen enthält. Weber[1]) stellte in seiner Arbeit über Chrompigmente für das im Chromorange enthaltene basische Bleichromat die Formel $PbCrO_4\ Pb(OH)_2$ auf, allein nach obiger Ausführung dürfte letztere Formel auf einem Irrtum beruhen.

Wie bereits erwähnt zeigt das Chromorange B in seiner prozentischen Zusammensetzung eine so auffallende Übereinstimmung mit der des nachher zu beschreibenden Chromrots, dass man an der Identität beider Körper nicht zweifeln kann.

Es dürfte demnach mit Sicherheit anzunehmen sein, dass die verschiedenen Nüancen von Chromgelb zu Chromrot auf einen verschieden grossen Gehalt an basischem Bleichromat zurückzuführen sind und nicht auf ein Gemenge von neutralem Bleichromat und Bleioxyd, wie M. Rosenfeld vermutete.

Mehrfache Versuche mit verdünnter Essigsäure eine Trennung des basischen Salzes von eventuell vorhandenem Bleioxyd zu erzielen, führten zu keinem Re-

---

[1]) Dingler's Polytechnisches Journal. B. 279. S. 210.

sultat, da bereits 1%ige Essigsäure das basische Bleichromat sofort in neutrales Bleichromat und Bleiacetat zerlegte. Krystallisiertes basisches Bleichromat verhielt sich etwas widerstandsfähiger gegen verdünnte Essigsäure, allein nach Verlauf von einigen Stunden zeigte die Analyse auch hier eine quantitative Zersetzung.

Chromrot.

Zur Untersuchung gelangten Proben Chromrot von folgenden Fabriken:

I. G. Siegle in Stuttgart,
II. Sattler in Schweinfurt a. M.
III. Gademann in Schweinfurt a. M.
IV. Pabst u. Lambrecht in Nürnberg.

Die mikroskopische Untersuchung dieser Chromrote zeigte meist schön ausgebildete Krystalle des regulären Systems mit Octaëderflächen, welchen verhältnissmässig wenige weisse amorphe Körper untermengt waren; die verschiedenen helleren oder dunkleren Proben unterschieden sich nur durch das Vorwiegen grösserer oder kleinerer Krystalle

Die qualitative Analyse ergab bei sämtlichen Proben Pb, CrO_3, CO_2, SO_3 und H_2O.

Die Resultate der quantitativen Analysen siehe auf folgenden Seiten.

Sämtliche Chromrote zeigten also die nämlichen Verunreinigungen, die darauf schliessen lassen, dass sie alle nach derselben Methode dargestellt wurden.

Ich stellte mir nun selbst ein Chromrot nach einer im Jahr 1876 von A. Prinrault[1]) veröffentlichten Vorschrift her, nach welcher ich 25,0 Bleikarbonat mit 10,0 Kaliumchromat, die in 500,0 Wasser gelöst waren, durch 2 Tage kalt digerierte, dann eine halbe Stunde im Kochen erhielt und hierauf filtrierte; den ausgewaschenen Niederschlag behandelte ich nun mit 1,0 auf 100,0 verdünnter

---

1) Dingler's Polytechn. Journal. Bd. 220. S. 259.

I.

	a	b.
Pb O	79,500	79,399
$Cr O_3$	17,008	17,021
$S O_3$	1,386	1,465
$C O_2$	0,859	0,873
$H_2 O$ (hygroskopisch)	(0,224)	(0,285)
$H_2 O$ Gesamt:	0,427	0,486
	99,180	99,244

II.

	a.	b.
Pb O	79,123	79,205
$Cr O_3$	17,156	17,069
$S O_3$	2,284	2,322
$C O_2$	0,581	0,503
$H_2 O$ (hygroskopisch)	(0,302)	(0,361)
$H_2 O$ Gesamt:	0,487	0,576
	99,631	99,675

III.

	a	b.
Pb O	79,284	79,441
$Cr O_3$	17,315	17,200
$S O_3$	1,841	1,902
$C O_2$	0,628	0,543
$H_2 O$ (hygroskopisch)	(0, 81)	(0,357)
$H_2 O$ Gesamt:	0,423	0,599
	99,491	99,685

IV.

	a.	b.
Pb O	79,467	79,892
$Cr O_3$	18,263	18,140
$S O_3$	1,092	1,156
$C O_2$	0,421	0,396
$H_2 O$ (hygroskopisch)	(0,153)	(0,172)
$H_2 O$ Gesamt:	0,275	0,345
	99,518	99,929

Bestandteile des Chromrot:		Prozentische Zusammensetzung des reinen basischen Bleichromats:
I.		
54,72 % $PbCrO_4$ 31,00 % PbO 7,67 % $2PbCO_3 Pb(OH)_2$ 5,53 % $PbSO_4$ 0,28 % H_2O	=	63,84 % $PbCrO_4$ 36,16 % PbO
II.		
54,87 % $PbCrO_4$ 31,11 % PbO 8,77 % $PbSO_4$ 4,41 % $2PbCO_3 Pb(OH)_2$ 0,36 % H_2O	=	63,82 % $PbCrO_4$ 36,18 % PbO
III.		
55,29 % $PbCrO_4$ 31,95 % PbO 7,18 % $PbSO_4$ 4,77 % $2PbCO_3 Pb(OH)_2$ 0,35 % H_2O	=	63,37 % $PbCrO_4$ 36,63 % PbO
IV.		
58,32 % $PbCrO_4$ 33,55 % PbO 4,36 % $PbSO_4$ 3,41 % $2PbCO_3 Pb(OH)_2$ 0,17 % H_2O	=	63,47 % $PbCrO_4$ 36,53 % PbO.

Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,83), indem ich die Säure unter fortwährendem Rühren langsam zugab und dann mit verdünnter Natriumkarbonatlösung vorsichtig neutralisierte, um die Bildung von Chromgelb zu verhindern; nach zweitägigem Stehen erhielt ich auf diese Weise ein feuriges Zinnoberroth, das sowohl dieselbe Krystallform aufwies, als auch die nämliche chemische Zusammensetzung, wie das aus den verschiedenen Fabriken bezogene Chromrot zeigte.

Es dürfte hiemit höchst wahrscheinlich die technische Gewinnung des Chromrots auf obiger Vorschrift beruhen und hängt die Intensität der Farbe nur von der Grösse der Krystalle ab.

Betrachtet man nun nach Abzug der Verunreinigungen die prozentische Zusammensetzung des Chromrots, so findet man dieselbe bei sämtlichen Proben beinahe vollständig übereinstimmend, was auf den einheitlichen Karakter des Chromrots schliessen lässt, zu welcher Annahme ja auch schon das Vorhandensein gleichgeformter Krystalle in den verschiedenen Proben berechtigt. — Zur Berechnung der Molekularformel möge Probe IV dienen, dessen analytische Zahlen sich am meisten der Zahl 100 nähern und überdies zugleich das Mittel aus den übrigen Proben darstellen.

$Cr O_3$

$100{,}4 : 1 = 18{,}14 : x \quad x = 0{,}180 = 1$ Mol. $Cr O_3$

$Pb O$

$222{,}4 : 1 = 80{,}28 : x \quad x = 0{,}360 = 2$ Mol. $Pb O$.

Es ergiebt sich also aus dieser Berechnung, dass im basischen Bleichromat auf 2 Mol. $Pb O$ ein Mol. $Cr O_3$ zu rechnen ist; demnach das basische Bleichromat die Zusammensetzung $Pb Cr O_4 \; Pb O$ oder $Pb_2 Cr O_5$ zeigt.

Wie bei Chromorange der Wassergehalt einzig und allein dem beigemengten basischen Bleikarbonat zuzuschreiben war, so sehen wir auch beim Chromrot nach Abzug des hygroskopischen Wassers den weiteren Wassergehalt genau dem des vorhandenen Bleikarbonats ent-

sprechend; es ist somit die von Reingruber[1]) aufgestellte Formel, wonach das Chromrot 2 Mol. Wasser enthalten soll, als hinfällig zu betrachten.

b) Selbstdargestellte Bleichromate.

Um nun auch selbstdargestelltes reines Chromrot einer Analyse unterwerfen zu können, stellte ich mir solches nach mehreren Methoden dar:

1) Nach der von Liebig und Wöhler angegebenen Methode wurde neutrales Bleichromat in kleinen Mengen in geschmolzenen KNa Salpeter eingetragen und während 20 Minuten gelinde erhitzt; nach dem Auslaugen der erkalteten Masse wurde ein reines basisches Bleichromat erhalten, das jedoch infolge der grösseren Krystallform nicht die lebhafte Rotfärbung des nach Prinrault's Methode dargestellten Chromrots hatte. Der hiebei verlaufende Prozess erklärt sich nach folgenden Gleichungen:

$$2\,K\,N\,O_3 + Pb\,Cr\,O_4 = Pb\,(N\,O_3)_2 + K_2\,Cr\,O_4$$
$$Pb\,(N\,O_3)_2 + Pb\,Cr\,O_4 = Pb_2\,Cr\,O_5 + 2\,N\,O_2 + O$$

Die Analyse ergab:

$$\left.\begin{array}{r} 79{,}83\ \%\ Pb\,O \\ \underline{19{,}88\ \%\ Cr\,O_3} \\ 99{,}71 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 63{,}91\ \%\ Pb\,Cr\,O_4 \\ 36{,}09\ \%\ Pb\,O. \end{array}$$

2) 10,0 neutrales Bleichromat wurden mit der zur Umsetzung in basisches Salz nötigen Menge (1,42) Ätzkali und Wasser bis zur breiigen Konsistenz versetzt und so lange gekocht, bis die gelbe Farbe vollständig in die rote übergegangen war, hierauf nach eintägigem Stehen die Masse ausgewaschen und getrocknet. Die Umsetzung erklärt die Gleichung:

$$2\,Pb\,Cr\,O_4 + 2\,K\,O\,H = Pb_2\,Cr\,O_5 + K_2\,Cr\,O_4 + H_2\,O$$

Die Analyse ergab:

$$\left.\begin{array}{r} 19{,}83\ \%\ Cr\,O_3 \\ \underline{79{,}89\ \%\ Pb\,O} \\ 99{,}72 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 63{,}75\ \%\ Pb\,Cr\,O_4 \\ 36{,}25\ \%\ Pb\,O. \end{array}$$

[1]) Dinglers Polytechnisches Journal. B. 232. S. 437.

3) Kaliumchromatlösung und Bleioxyd wurden im Verhältnis 2 Pb O : K_2 Cr O_4 (10,0 Pb O + 4,38 K_2 Cr O_4) mit Wasser zu einem Brei angerührt und 8 Stunden gekocht. Die Umsetzung sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2\,Pb\,O + K_2\,Cr\,O_4 + H_2\,O = Pb_2\,Cr\,O_5 + 2\,K\,O\,H$$

allein die Analyse zeigte

12,16 % Cr O_3		39,04 % Pb Cr O_4
87,42 % Pb O	=	60,65 % Pb O
0,31 % H_2 O		0,31 % H_2 O
99,89		

Es scheint demnach beim Kochen des Bleioxyds mit Wasser sich etwas Bleihydroxyd gebildet zu haben, im übrigen aber bei obiger Einwirkung keine quantitative Umsetzung stattzufinden, sondern man erhält ein Gemenge von basisch chromsaurem Blei, Bleioxyd und Bleihydroxyd.

Sämtliche selbst dargestellten Chromrote zeigten die schon oben angegebene Krystallbildung, die jedoch meist erst nach eintägigem Stehen der breiigen Masse ganz vollendet erschien. Diese Eigentümlichkeit des Chromrots kann bei der technischen Darstellung desselben voraussichtlich benützt werden, um durch Unterbrechen der Krystallisation im geeigneten Moment verschiedene Nüancen von Orange zu Zinnoberrot zu erzielen.

Um nun zu erfahren, ob durch überschüssiges Alkali nicht ein noch basischeres Salz als das bereits bekannte erhalten werden könne, schmolz ich Bleichromat mit mehr als der zur Bildung des basischen Chromats nötigen Menge Ätzkali und laugte nach dem Erkalten aus. Das erhaltene Salz zeigte dieselbe Krystallform wie die früheren und ergab:

19,72 % Cr O_3		63,40 % Pb Cr O_4
79,90 % Pb O	=	36,60 % Pb O.
99,62		

Wir ersehen also daraus, dass überschüssig angewandtes Alkali nicht im stande ist, dem Bleichromat mehr als die Hälfte Chromsäure zu entziehen.

Die letzte Analyse, sowie die nach Methode 1) und 2) dargestellten Chromrote stimmen vollständig mit den früher beschriebenen überein, so dass hiemit zweifellos festgestellt ist, dass dem basischen Bleichromat die bereits angegebene Formel $Pb_2\ Cr\ O_5$ zukommt, dessen Konstitution sich erklären lässt, wenn wir annehmen, dass im Chromsäurehydrat die Hydroxylwasserstoffe durch 2 Atome Blei ersetzt sind, deren beide freie Valenzen sich mit einem weiteren Sauerstoffatom verbinden:

$$Cr\ O_2 < \begin{matrix} O\ H \\ O\ H \end{matrix} \qquad\qquad Cr\ O_2 < \begin{matrix} O\ Pb \\ O\ Pb \end{matrix} > O$$

Von Interesse erschien mir weiterhin zu erfahren, ob nicht die Bildung des krystallinischen basischen Bleichromats auf Austritt von Wasser aus zuerst gebildetem hydratischem Bleichromat beruhe; es wurde deshalb zu diesem Zwecke ein solches in der Weise hergestellt, dass man auf frisch bereitetes Bleihydroxyd Chromsäurelösung (1 = 10) in einem dem basischen Salze genau entsprechenden Verhältnis (1 T.$Cr\ O_3$ + 4,8 T. $Pb\ (O\ H)_2$ in der Kälte einwirken liess; die überstehende Flüssigkeit erschien sofort farblos, ein Beweis, dass die Chromsäure gebunden war; beim Auswaschen des citronengelben Niederschlags mit heissem Wasser zeigte sich jedoch, dass ich keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemenge von $Pb\ Cr\ O_4$ + $Pb\ (O\ H)_2$ erhalten hatte, indem ich im Waschwasser die Gegenwart von Bleihydroxyd konstatierte; ich kochte nun dieses mit Wasser zu einem Brei angerührte Gemenge von $Pb\ Cr\ O_4$ + $Pb\ (O\ H)_2$ zwei Tage hindurch und erhielt dann eine orangefarbene amorphe Masse, in der kein ungebundenes Bleihydroxyd mehr nachgewiesen werden konnte. Das Trocknen des Salzes geschah auf Thontellern im Exsiccator über Schwefelsäure.

Da die Ingredienzien in molekularem Verhältnis angewandt wurden, erschien eine Analysierung dieses Körpers

für überflüssig und beschränkte ich mich auf die Wasserbestimmung in der Weise, dass das Salz zunächst auf 100° erhitzt wurde, wobei eine kaum bemerkbare Gewichtsabnahme stattfand, bei weiterer Steigerung der Temperatur von 10° zu 10° konnte erst bei 280° ein Wasserverlust von 1,58 % konstatiert werden, der auch bei höherer Temperatur konstant blieb; nach dem Erhitzen zur schwachen Rotglut fand ein weiterer Gewichtsverlust von 1,61 % statt. Die Gesamtwassermenge betrug also 3,19 %, welche einem Salz von der Formel $PbCrO_4\ Pb(OH)_2$ entspricht, das theoretisch 3,202 % H_2O enthält.

Das basische Bleichromat war nun, nachdem es sein Wasser vollständig abgegeben hatte, zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die genau die schon früher beschriebene Krystallform zeigte.

Das gleiche basisch chromsaure Bleioxydhydrat wurde beim Kochen von Kaliumchromat und Kalilauge mit frisch gefälltem Bleisulfat, bei Anwendung molekularer Mengen nach der Formel

$$2\,PbSO_4 + 2\,K_2CrO_4 + 2\,KOH = PbCrO_4\ Pb(OH)_2 + 2\,K_2SO_4 + K_2CrO_4$$

erhalten.

Die Analyse ergab:

		berechnet für $PbCrO_4\ Pb(OH)_2$
78,51 % PbO		79,00 % PbO
17,65 % CrO_3	=	17,79 % CrO_3
3,62 % H_2O		3,20 % H_2O
Spuren H_2SO_4		
99,78		

Auch hier zeigte sich dass bei 280° die Hälfte des Wassers entweicht, während die andere Hälfte erst bei beginnender Rotglut ausgetrieben wird, wobei die Masse in die krystallinische Form übergeht. Es ist also das Krystallisationsvermögen des basischen Bleichromats durch

den Austritt von Wasser bedingt, indem sich bei dessen Darstellung aus Bleisalzen und Kaliumchromat oder auch aus Bleichromat und Kaliumhydroxyd zunächst basisch chromsaures Bleihydroxyd bildet, das der Ruhe überlassen, bei gewöhnlicher Temperatur merkwürdiger Weise mit Wasser überschichtet sein Molekül Hydratwasser nach eintägigem Stehen abgiebt und dann in die krystallinische Form übergeht; bringt man dagegen das eben gebildete basisch chromsaure Bleihydroxyd sofort zum Trocknen, so bleibt es amorph und giebt sein Hydratwasser erst bei sehr hoher Temperatur ab.

Da nun gerade die orangen Farbentöne des Bleichromats in der Farbentechnik in Folge ihrer ganz vorzüglichen Deckkraft ohne jede Nebenbuhler sind und deshalb in ganz ungeheueren Mengen Verwendung finden, dürften obige Resultate bei der technischen Darstellung der verschiedenen Nüancen von Chromorange vielleicht Berücksichtigung finden.

Chromate des Zink.

Während die Chromate des Blei die Darstellung der verschiedensten Nüancen vom zartesten Citronengelb bis Granatrot gestatten, kennen wir vom Zinkchromat nur wenige gelbe Nüancen, die aber infolge ihrer grossen Lichtbeständigkeit als Farbe dennoch eine ausgedehnte Anwendung gefunden haben.

Die Untersuchungen von Zinkchromaten wurden bereits von mehreren Seiten in Angriff genommen, allein die Resultate stimmen sehr selten mit einander überein; so schreibt Gentele[1]) dem reinen basischen Zinkchromat die Formel $2\,ZnO\,CrO_3$ zu, die Handelsware dagegen soll ein Gemenge obigen Salzes mit chromsaurem Kali sein.

[1]) Gentele. Farbenfabrikation S. 208.

Malaguti und Sarzeau[1]) stellen für das reine Zinkchromat die Formel $Zn_4 Cr O_7 + 5 H_2 O$ auf; während Prüssen und Philippona[2]) aus ihren Untersuchungen schliessen, dass dem Salze die Formel $2 (2 Zn O Cr O_3) + 4 H_2 O$ gebühre. C. O. Weber[3]) wiederum behauptet, bei der Fällung einer Zinksulfatlösung mit Mono- oder Bichromat stets neutrales Zinkchromat $Zn Cr O_4$ erhalten zu haben, das beim Auswaschen mit Wasser in $Zn O$ und $Cr O_3$ zerfalle.

Es scheint also nach den seitherigen Untersuchungen die Zusammensetzung des Zinkchromats sehr zu variiren; für umso wichtiger erschien deshalb die Frage, ob es nicht möglich wäre, ein Chromat von stets sich gleich bleibender Zusammensetzung zu erhalten; wie weit dies gelang, mögen folgende Versuche zeigen.

Neutrales Zinkchromat.

Um ein solches darzustellen, löste ich Zinkkarbonat in der entsprechenden Menge Chromsäure und liess das Filtrat im Exsiccator verdunsten, in der Absicht, auf diese Weise eventuell Krystalle obigen Salzes zu erzielen, allein es schied sich nur ein später noch zu beschreibendes basisches Salz aus, während ein saures nicht krystallisierendes Salz in Lösung blieb. Hiernach kann man wohl annehmen, dass ein neutrales Zinkchromat nur in Lösung zu existieren vermag, welches sich beim Verdunsten im Exsiccator in unlösliches basisches und saures, nicht krystallisierendes Salz zersetzt.

Basisches Zinkchromat.

Zu in Wasser suspendiertem basisch kohlensaurem Zinkoxyd setzte ich so lange Chromsäurelösung zu, bis eine Probe des Niederschlags mit Säure nicht mehr auf-

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] 9. S. 441.
[2]) Annal. der Chemie und Pharmacie B. 149. S. 92.
[3]) Dingler's Polytechn. Journal B. 279. S. 284.

brauste. digerierte einige Zeit auf dem Wasserbad und stellte es mehrere Stunden bei Seite; ich erhielt so nach sorgfältigem Auswaschen ein in Wasser nicht ganz unlösliches pommeranzengelbes Pulver (a).

Ein anderes Salz stellte ich mir in der Weise her, dass ich auf Zinkhydroxyd gleiche Teile Chromsäure in Wasser gelöst auf dem Wasserbad während 3 Stunden einwirken liess; auch dieses Salz (b) zeigte die nemlichen bei a angegebenen Eigenschaften.

Die quantitativen Analysen wurden wie bei allen folgenden Zinkchromaten folgendermassen ausgeführt: Die Substanz wird in wenig Salzsäure gelöst und nach genügendem Wasserzusatz das Zink mit Natriumkarbonat heiss gefällt. aufgekocht und als Zn O zur Wägung gebracht; im Filtrat wird dann nach Reduktion der Chromsäure das Chrom mit Ammoniak ausgefällt und als $Cr_2 O_3$ gewogen. Die Wasserbestimmung erfolgte durch Erhitzen der Substanz im Paraffinbad bei 280° bis zur Gewichtskonstanz. Die aus immer zwei verschiedenen Niederschlägen erhaltenen Resultate sind:

	Zinkchromat a.		Zinkchromat b.	
	I.	II.	I.	II.
Zn O	58,50	58,42	58,31	58,20
$Cr O_3$	34,80	35,06	35,16	35,30
$H_2 O$	6,29	6,22	6,22	6,30
	99,59	99,70	99,69	99,80

$$Zn\,O = \frac{58{,}20}{81{,}2} = 0{,}716 = 2\ Zn\,O$$

$$Cr\,O_3 = \frac{35{,}30}{100{,}2} = 0{,}353 = 1\ Cr\,O_3$$

$$H_2\,O = \frac{6{,}30}{18} = 0{,}355 = 1\ H_2\,O$$

berechnet für $2\ Zn\,O,\ Cr\,O_3 + H_2\,O$

57,89 % $Zn\,O$
35,71 % $Cr\,O_3$
6,40 % $H_2\,O$

Es wurde demnach das nämliche Salz auf zwei verschiedene Weisen dargestellt, welchem die Formel

$$2ZnO, CrO_3 + H_2O \text{ od. } ZnCrO_4Zn(OH)_2\left(Cr\,O_2 < \begin{matrix} OZn—OH \\ OZn—OH \end{matrix}\right)$$

zukommt, also ein halbchromsaures Zink ist.

Dieses Ergebnis stimmt mit den von Prüssen und Philippona angestellten Versuchen überein, mit Ausnahme des Wassergehaltes, den dieselben das eine Mal mit 4 Molekülen, das andere Mal mit 2 Molekülen angeben. Wiederholt von mir ausgeführte Wasserbestimmungen führten jedoch immer wieder zu oben angegebenem Resultat.

Auch durch Fällung von 3 Äquivalenten Zinksulfat mittelst eines Äquivalents neutralem chromsauern Kalis erhielt ich nach anhaltendem ununterbrochenen Auswaschen ein Zinkchromat, das obigen Analysen genau entspricht.

Wird basisch chromsaures Zink, das auf eine der eben angegebenen Methoden dargestellt wurde, in geschmolzenen K Na Salpeter eingetragen und während einer Stunde gelinde erhitzt, so erhält man nach dem Auslaugen und gründlichen Auswaschen ein schweres in Wasser kaum lösliches matt grünlich gelbes amorphes Pulver. Um nun zu erfahren, ob hier eine chemische Verbindung vorliegt, oder ob wir es mit einem Zinkoxyd, dem noch Chromsäure anhängt, zu thun haben, wurde die Darstellung fraglichen Salzes dreimal mit unter sich wechselnden Mengenverhältnissen ausgeführt.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.	
Zn O	90,23	90,04	$-\frac{90,04}{81,2} = 1,109 = 11\ Zn\ O$
$Cr\ O_3$	9,18	9,85	$-\frac{9,85}{100,2} = 0,098 = 1\ Cr\ O_3$
	99,41	99,89	

berechnet für 11 Zn O $Cr\ O_3$

Zn O	89,40 %
$Cr\ O_3$	10,60 %

Es dürfte also hiemit erwiesen sein, dass auf diese Weise sich eine konstante Verbindung der Formel

$$11\ Zn\ O,\ Cr\ O_3 = Zn\ Cr\ O_4,\ 10\ Zn\ O$$

bildet.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Kalilauge auf Zinkchromat dagegen bleibt nach dem Auswaschen reines $Zn\ (OH)_2$ zurück.

Prüssen und Philippona haben ein überbasisch chromsaures Zink von der Formel $4\ Zn\ O\ Cr\ O_3 + H_2\ O$ erhalten durch Fällung einer Zinksulfatlösung mit überschüssig angewandtem neutralem Kaliumchromat. Die Darstellung eines Salzes obiger Zusammensetzung gelang mir nicht. Dagegen erhielt ich bei der Einwirkung von Kaliumchromat, Kaliumhydroxyd und Zinksulfat in äquivalenten Mengen angewandt ein sehr schön gelbes leichtes Pulver, das nach wiederholtem Auskochen mit Wasser bei zwei verschiedenen Fällungen folgende Zusammensetzung zeigte:

	I.	II.	
Zn O	66,18	66,25	$-\frac{66,25}{81,2} = 0,815 = 6\ Zn\ O$
$Cr\ O_3$	26,91	26,81	$-\frac{26,81}{100,2} = 0,268 = 2\ Cr\ O_3$
$H_2\ O$	6,61	6,66	$-\frac{6,66}{18} = 0,370 = 3\ H_2\ O$
	99,70	99,72	

berechnet für 6 Zn O, 2 Cr O_3, 3 H_2 O

Zn O = 65,70 %
Cr O_3 = 27,01 %
H_2 O = 7,28 %

demnach ein drittelchromsaures Zinkoxyd von der Formel:

2 (3 Zn O, Cr O_3) 3 H_2 O.

Chromsaures Zink-Kali.

Aus der schon öfters erwähnten Arbeit von C. O. Weber ersehen wir, dass die Zinkgelbe des Handels fast ausschliesslich aus Doppelsalzen des Zinkchromats mit Kaliumbichromat bestehen, neben wechselnden Mengen von unverändertem Zinkoxyd. Prüssen und Philippona berichten über ein Doppelsalz von der Formel 5 Zn O, K_2 O, 4 CrO_3 + 6 H_2 O, das sie beim Eintragen von Zinksulfat in eine kalte im Überschuss angewandte Kaliumchromatlösung erhielten; sie betrachten es als eine Verbindung von einem Molekül des wasserfreien neutralen chromsauren Zinkoxydkali mit zwei Molekülen des wasserfreien basisch chromsauren Zinkoxyd und 6 Molekül Wasser. Freese erhielt ein Doppelsalz von der Formel 4 Zn O, K_2 O, 3 Cr O_3 + 3 H_2 O, welches er für eine Verbindung von viertelchromsaurem Zink mit doppeltchromsaurem Kali hält.

Ich stellte mir ein solches Doppelsalz auf folgende Weise her: eine kalte Zinkvitriollösung trug ich in eine im Überschuss angewandte Kaliumchromatlösung (1 Äquivalent Zn SO_4 auf 3 Äquivalent K_2 Cr O_4) allmälig unter fortwährendem Umrühren mit dem Glasstab ein und erhielt so einen anfangs voluminösen später dichter werdenden pommeranzengelben in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlag, der nach dem Auswaschen folgende Zusammensetzung zeigte:

	I.	II.	
Zn O	40,87	40,66	$\frac{40,66}{81,2} = 0,488 = 6\ Zn\,O$
$K_2\,O$	14,82	15,16	$\frac{15,16}{94,2} = 0,160 = 2\ K_2\,O$
$Cr\,O_3$	40,01	39,91	$\frac{39,91}{100,2} = 0,399 = 5\ Cr\,O_3$
$H_2\,O$	4,36	4,10	$\frac{4,10}{18} = 0,227 = 3\ H_2\,O$
	100,06	99,83	

berechnet für $6\,Zn\,O,\ 2\,K_2\,O,\ 5\,Cr\,O_3,\ 3\,H_2\,O$

$Zn\,O = 40,39\ \%$
$K_2\,O = 15,39\ \%$
$Cr\,O_3 = 40,71\ \%$
$H_2\,O = 4,40\ \%$

Wird obiger Niederschlag wiederholt mit erneuten Mengen Wasser während mehrerer Stunden ausgekocht, so erhält man:

	I.	II.	
Zn O	43,41	43,10	$\frac{43,10}{81,2} = 0,530 = 6\,Zn\,O$
$K_2\,O$	7,35	7,62	$\frac{7,62}{94,2} = 0,083 = 1\,K_2\,O$
$Cr\,O_3$	43,67	43,81	$\frac{43,81}{100,2} = 0,438 = 5\,Cr\,O_3$
$H_2\,O$	5,04	4,97	$\frac{4,97}{18} = 0,276 = 3\,H_2\,O$
	99,47	99,50	

berechnet für $6\,Zn\,O,\ K_2\,O,\ 5\,Cr\,O_3, 3\,H_2\,O$

$Zn\,O = 42,85\ \%$
$K_2\,O = 8,29\ \%$
$Cr\,O_3 = 44,09\ \%$
$H_2\,O = 4,76\ \%$

Nach ersterer Methode wurde demnach

$$6\,ZnO, 2\,K_2O, 5\,CrO_3 + 3\,H_2O$$

nach letzterer

$$6\,ZnO, K_2O, 5\,CrO_3 + 3\,H_2O$$

erhalten, es hat sich also beim Kochen der Kaliumgehalt um die Hälfte verringert; denselben jedoch durch wiederholtes Kochen mit Wasser vollständig zu beseitigen, gelang nicht.

Sehen wir uns nun die Formeln dieser Doppelverbindungen an, so finden wir, dass dieselben keineswegs unter sich übereinstimmen; es scheint demnach, dass die Zusammensetzung ganz von den Konzentrationsverhältnissen und der Temperatur abhängig ist. Ob diese Doppelsalze als Verbindungen von basischem Zinkchromat mit neutralem oder saurem chromsaurem Kali zu betrachten sind, lässt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Der Umstand, dass bei sehr langem Kochen mit Wasser ein Mol. K_2O aus der Verbindung austritt, lässt folgende Ansicht zu: bei der Einwirkung von Zinksulfat auf überschüssige Kaliumchromatlösung bildet sich zunächst ein Zink-Kaliumchromat, das aus 3 Mol. $(ZnO)_2\,CrO_3 + 2\,K_2CrO_4$ besteht; wird dieses nun längere Zeit in der Hitze digeriert, so treten 2 Mol. K_2CrO_4 unter Austritt von K_2O zu $K_2Cr_2O_7$ nach der Gleichung

$$2\,K_2CrO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2O$$

zusammen, welchem dann die Formel

$$3\,(2\,ZnO\,CrO_3)\,K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2O \text{ oder}$$
$$6\,ZnO, K_2O, 5\,CrO_3 + 3\,H_2O$$

entspricht.

Chromate des Cadmium.

Neutrales Cadmiumchromat.

Die Darstellung respektive Isolirung des neutralen Cadmiumchromat gelang mir ebenso wenig, wie beim Zink. Verdunstet man eine aus Cadmiumhydroxyd und Chromsäure dargestellte Cadmiumlösung im Exsiccator, so scheidet sich ein basisches Cadmiumchromat aus, während ein saures ebenfalls nicht krystallisirendes Salz in Lösung bleibt.

Basisches Cadmiumchromat.

Auch das basisch chromsaure Cadmium soll wegen seiner feurig gelben Farbe als Pigment eine Zeit lang technische Bedeutung besessen haben, allein es hat in Folge seiner Kostspieligkeit mit den andern gelben Chromaten nicht konkurriren können und ist jetzt vom Markt als Pigment beinahe vollständig verschwunden.

Malaguti und Sarzeau[1]) geben an, durch gegenseitige Zersetzung eines neutralen Cadmiumsalzes mit einfach chromsaurem Kali nach längerem Kochen mit erneuten Mengen Wasser ein krystallinisches zweifünftel chromsaures Cadmium $Cd_5\ Cr_2\ O_{11} + 8\ H_2\ O$ erhalten zu haben; ich suchte mir ein solches auf ähnliche Weise herzustellen, indem ich mir kochend heisse Cadmiumsulfatlösung (4 T. $Cd\ S\ O_4 : 40$ T. $H_2\ O$) in eine heisse Kaliumchromatlösung ($3 : 30$) eintrug und während einer halben Stunde im Kochen erhielt; der entstandene schwere orangegelbe Niederschlag wurde mit immer wieder erneuten Mengen Wasser ausgekocht, konnte aber dennoch nicht vollständig frei von Schwefelsäure erhalten werden; dieser Umstand legte die Vermutung nahe, dass ein Teil des Cr durch S ersetzt sei, wie auch Freese[2]) in seiner Arbeit

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. (III) B. 9. S. 448.
[2]) Annal. der Phys. u. Chemie 1870. S. 250.

über dieses Salz angiebt, und analysirte es (a). Nach mehrfachen Versuchen gelang es ein vollständig schwefelsäurefreies Chromat in der Weise zu erhalten, dass in eine aus 15,0 $K_2 Cr O_4$ und 50,0 $H_2 O$ bestehende zum Kochen erhitzte Lösung 5,0 $Cd S O_4$, die zuvor in 200,0 $H_2 O$ gelöst sind, in dünnem Strahl unter Umrühren eingetragen und wenige Minuten aufgekocht wird; hierauf giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, kocht wiederholt mit Wasser aus und erhält so einen dem hexagonalen System angehörigen krystallinischen Niederschlag von gelber Farbe (b.). Hieraus geht hervor, dass man ein vollständig schwefelsäurefreies Cadmiumchromat aus obigen Ingredienzien nur erhalten kann, wenn man in eine heisse konzentrirte Kaliumchromatlösung eine ganz verdünnte Cadmiumsulfatlösung unter Umrühren langsam einträgt.

Die quantitativen Analysen wurden bei sämmtlichen Chromaten des Cadmiums, wie folgt, ausgeführt: Das lufttrockene Salz wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und nach Reduktion der Chromsäure mit Alkohol durch Einleiten von $H_2 S$ das Cadmium als $Cd S$ gefällt. Da nun bekanntlich das $Cd S$ auf dem Filter schwer auszuwaschen ist, suchte ich diesem Übel dadurch zu begegnen, dass ich auf ungefähr 0,3 Substanz 0,5 Cyankalium zusetzte und diese Lösung mit Wasser auf ungefähr 600,0 verdünnte, bevor $H_2 S$ eingeleitet wurde. Auf diese Weise erhält man einen Schwefelcadmiumniederschlag, der sich sehr rasch setzt und sich mit Leichtigkeit auswaschen lässt. Die Chromsäurebestimmung geschah auf jodometrischem Wege. Die Wasserbestimmungen wurden im Paraffinbad bei 280 ° ausgeführt. Die quantitativen Analysen ergaben folgende Resultate:

a.

	I	II
Cd O	65,91	66,23
$Cr O_3$	26,41	26,18
$H_2 O$	6,47	6,62
SO_3	0,77	0,69
	99,56	99,72

Ein anderes $S O_3$ haltiges Chromat enthielt 1,33 % $S O_3$, wir sehen also, dass der SO_3gehalt wechselt und demnach nicht zur Verbindung gehört, sondern nur als hartnäckig anhaftende Verunreinigung zu betrachten ist.

b.

	I	II	
Cd O	66,05	66,08	$-\frac{66,08}{128} = 0,516 = 4\,Cd\,O$
$Cr O_3$	26,86	26,92	$-\frac{26,92}{100,2} = 0,268 = 2\,Cr O_3$
$H_2 O$	6,60	6,80	$-\frac{6,80}{18} = 0,379 = 3\,H_2 O$
	99,51	99,80	

berechnet für $2\,(2\,Cd\,O\,Cr O_3) + 3\,H_2 O$

$Cd O = 66,80\,\%$
$Cr O_3 = 26,14\,\%$
$H_2 O = 7,05\,\%$

Es ist hienach Salz a u. b ein halbchromsaures Cadmium:

$$2\,(2\,Cd\,O\,Cr O_3) + 3\,H_2 O.$$

Freese stellte für obiges Salz die Formel $2\,CdO\,CrO_3 + H_2O$ auf, die sich mit der oben angeführten bis auf den Wassergehalt vollständig deckt, dessen Differenz wohl daher rühren mag, dass Freese bei seinen Wasserbestimmungen nur auf 260° erhitzte, während bei 280° noch ein Wasserverlust konstatirt werden kann, (ohne dass Zersetzung des Chromats eintreten würde). Hiemit dürfte die von Malaguti und Sarzeau angegebene Formel, die einem zweifünftel chromsaurem Salz entspricht, auf einem Irrtum beruhen.

Versuche weitere basische Chromate zu erhalten, wurden in ähnlicher Weise wie beim Zink durchgeführt:

Beim Kochen von Cadmiumhydroxyd mit einer im Überschuss angewandten Chromsäurelösung erhält man ein orangegelbes amorphes Pulver, das folgende Zusammensetzung zeigt:

	I	II
CdO	65,91	66,32
CrO_3	26,85	26,68
H_2O	6,91	6,82
	99,67	99,82

demnach ein Körper, der sich von dem oben beschriebenen krystallisirten Chromat nur durch seine amorphe Beschaffenheit unterscheidet, im übrigen aber genau derselben Formel entspricht.

Um die Einwirkung des Kaliumbichromats auf $Cd(OH)_2$ zu ermitteln, kochte ich einerseits 10,0 $Cd(OH)_2$ mit 20,0 $K_2Cr_2O_7$ in 150,0 Wasser gelöst (I), andererseits 10,0 $Cd(OH)_2$ mit 30,0 $K_2Cr_2O_7$ in 200,0 Wasser gelöst (II) während 3 Stunden, und wusch die amorphe citronengelbe Masse mit kochendem Wasser zur Genüge aus. Die Analyse zeigte:

	I	II		
Cd O	56,91	57,08	$-\frac{57,08}{12,128}$	$= 0,443 = 4$ Cd O
$Cr O_3$	33,93	34,10	$-\frac{34,10}{100,2}$	$= 0,332 = 3$ $Cr O_3$
$H_2 O$	8,79	8,54	$-\frac{8,54}{18}$	$= 0,466 = 4$ H_2 O.
	99,63	99,72		

Berechnet für 4 Cd O 3 $Cr O_3$ 4 H_2 O

Cd O = 57,87 %
$Cr O_3$ = 33,98 %
H_2 O = 8,14 %

Beide Salze ergaben somit dieselben prozentische Zahlen, die mit der Formel eines dreiviertel chromsauren Cadmiums

4 Cd O 3 $Cr O_3$ + 4 H_2 O

so sehr übereinstimmen, dass hier zweifellos ein weiteres Cadmiumchromat vorliegt.

Bei der Einwirkung von neutraler Kaliumchromatlösung auf $Cd(OH)_2$ findet keine Umsetzung statt.

Kalilauge vermag dem Cadmiumchromat beim Kochen den weitaus grössten Teil der Chromsäure zu entziehen, wenn man immer wieder neue Mengen Kalilauge auf dasselbe einwirken lässt; es resultiert zuletzt ein blassgelbes, schweres, in Wasser kaum lösliches Pulver, dem bei weiterer Einwirkung von Kalilauge keine Chromsäure mehr entzogen werden kann. Die Analyse ergab:

Cd O	87,78
$Cr O_3$	0,54
H_2 O	11,80
	100,12

Dieser äusserst geringe Chromsäuregehalt lässt das Vorhandensein einer reinen chemischen Verbindung nicht als wahrscheinlich erscheinen; es dürfte vielmehr ein Gemenge von 98 % $Cd(OH)_2$ + 2 % halbchromsaurem Cadmium sein.

Interessante Resultate lieferte das dreiviertelchromsaure Cadmium, welches in geschmolzenen Salpeter eingetragen so lange gelinde erhitzt wurde, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hatte. Die Analysierung des sorgfältig ausgewaschenen amorphen Cadmiumsalzes ergab:

	I	II	
Cd O	69,28	69,25	$-\frac{69,25}{128} = 0,541 = 4\ CdO$
$Cr\ O_3$	27,63	27,89	$-\frac{27,89}{100,2} = 0,278 = 2\ Cr\ O_3$
$H_2\ O$	2,59	2,77	$-\frac{2,77}{18} = 0,154 = 1\ H_2\ O$
	99,50	99,91	

Berechnet für $4\ Cd\ O\ 2\ Cr\ O_3\ 1\ H_2\ O$

$Cd\ O = 70,09\ \%$
$Cr\ O_3 = 27,40\ \%$
$H_2\ O = 2,47\ \%$

Es wird also bei obigem Prozess das dreiviertelchromsaure Cadmium zu halbchromsaurem Cadmium reduziert, dem die Formel

$$2\ (2\ Cd\ O\ Cr\ O_3) + H_2\ O$$

zukommt.

Das nämliche Salz erhielt ich auch beim Eintragen von krystallinischem halbchromsauren Cadmium, wie folgende Analyse zeigt:

$Cd\ O = 69,30$
$Cr\ O_3 = 27,83$
$H_2\ O = 2,58$
$99,71$

Es scheint hienach im halbchromsauren Cadmium eine sehr beständige Verbindung vorzuliegen, deren Wassergehalt beim Erhitzen in geschmolzenem Salpeter um 1 Molekül verringert werden kann, wobei es dann in die amorphe Modifikation übergeht.

Chromate des Wismuth.

Über diese Salze finden sich sehr wenige Angaben in der Litteratur. J. Löwe [1]) untersuchte den aus möglichst neutralem salpetersauren Wismuthoxyd und Kaliumchromat entstandenen mikrokrystallinischen citronengelben Niederschlag, dem er die Formel $3\,Bi_2O_3\,2\,CrO_3$ giebt. Auf dieses Salz liess er nur so viel Salpetersäure einwirken, dass sie nicht ausreichend war, die ganze Menge desselben zu lösen, er erhielt so ein orangegelbes krystallinisches Pulver, dem die Formel $Bi_2O_3\,2\,CrO_3$ entspricht. Dasselbe Salz erhielt er auch bei der Fällung einer schwach sauren Wismuthnitratlösung mit Kaliumchromat. Muir, [2]) der diese Salze ebenfalls untersuchte, bestätigt die von Löwe gemachten Angaben.

Neutrales Wismuthchromat.

Ein neutrales Wismuthchromat, dem die Formel $Bi_2O_3\,(CrO_3)_3$ entsprechen würde, scheint nicht zu existieren. Bedingungen unter denen sich die Bildung eines neutralen Salzes vermuten liessen, führten stets nur, wie folgende Versuche zeigen werden, zu basischen Chromaten.

Basisches Wismuthchromat.

Kocht man frischgefälltes Wismuthmetahydrat mit einer im Überschuss angewandten Chromsäurelösung längere Zeit und lässt dann mehrere Stunden ruhig stehen, so erhält man nach dem Auswaschen des Niederschlags eine orangegelbe in Wasser vollständig unlösliche Masse, die sich beim Glühen zu einem grünschwarzen Pulver, einem Gemenge von Bi_2O_3 und Cr_2O_3, zersetzte.

Zur quantitativen Bestimmung der Wismuthchromate wurde das Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von H_2S das Wis-

[1]) Journal für praktische Chemie B. 67. S. 288.
[2]) Jahresberichte für Chem. und Pharm. B. 1876. S. 264.

muth als $Bi_2 S_3$ gefällt, welches nach dem Auswaschen in Salpetersäure wieder gelöst mit kohlensaurem Ammon unter längerem Erwärmen als basisches Karbonat gefällt, nach dem Erkalten abfiltriert und durch Glühen in $Bi_2 O_3$ übergeführt wurde. Die Chromsäure wurde teils jodometrisch teils als Chromoxyd bestimmt.

Die Analyse obigen Salzes ergab:

	I	II	
$Bi_2 O_3$	70,12	70,04	$\frac{70,04}{468} = 0,149 = 1\, Bi_2 O_3$
$Cr O_3$	29,48	29,81	$\frac{29,81}{100,2} = 0,298 = 2\, Cr O_3$
	99,60	99,85	

berechnet für $Bi_2 O_3 \, 2\, Cr O_3$

$Bi_2 O_3$ 69,86 %

$Cr O_3$ 30,13 %

Diese Zusammensetzung des Salzes entspricht, wie wir aus der Berechnung ersehen, der Formel

$$Bi_2 O^3 \, 2\, Cr O_3.$$

Beim Eingiessen einer nur wenig freie Säure enthaltenden Wismuthnitratlösung in eine konzentrierte Auflösung von Kaliumchromat erhält man einen anfangs flockigen, später sehr dicht werdenden krystallinischen orangeroten Niederschlag, der in Wasser vollständig unlöslich ist; nach dem Glühen zeigt er dieselbe Zersetzung, wie oben angegebenes Salz.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

	I	II
$Bi_2 O_3$	69,81	69,79
$Cr O_3$	29,98	30,31
	99,79	100,10

die beweisen, dass sich dieses Salz von dem vorigen nur durch seine Krystallisationsfähigkeit unterscheidet. Wie schon erwähnt, erhielt J. Löwe das nämliche Salz bei der

Einwirkung von Salpetersäure auf ein Chromat von der Formel $3\,Bi_2O_3\,2\,CrO_3$. Es liegt demnach hier ein sehr konstant zusammengesetztes basisches Chromat vor.

Wird dieses Salz in geschmolzenen Salpeter eingetragen und während einer Stunde erhitzt, so erhält man nach wiederholtem Auskochen mit Wasser eine hellorangefarbene flockige Masse, die folgende Zusammensetzung zeigt:

	I	II	
Bi_2O_3	87,25	87,28	$\frac{87,28}{468} = 0,186 = 3\,Bi_2O_3$
CrO_3	12,55	12,62	$\frac{12,62}{100,2} = 0,126 = 2\,CrO_3$
	99,80	99,90	

berechnet für $3\,Bi_2O_3\,2\,CrO_3$

$Bi_2O_3 = 87,39\,\%$

$CrO_3 = 12,60\,\%$

also ein Salz, dem die Formel

$3\,Bi_2O_3\,2\,CrO_3$

entspricht: dasselbe Salz, das J. Löwe durch Fällen einer neutralen Wismuthnitratlösung mit Kaliumchromat krystallisiert erhielt. Wir sehen also auch bei dieser Einwirkung das Auftreten einer konstanten Verbindung.

Mehrfach ausgeführte Versuche, durch Einwirkung von Kalilauge auf krystallisiertes $Bi_2O_3\,2\,CrO_3$ ebenfalls zu einer konstanten Verbindung zu gelangen, hatten nicht den gewünschten Erfolg, indem die Kalilauge in verschiedener Konzentration angewandt, verschieden energisch zersetzend wirkte; aber selbst bei ganz konzentrierter Kalilauge und langem Kochen fand nur eine teilweise Zersetzung des Salzes statt, die leicht an dem unzersetzt gebliebenen $Bi_2O_3\,2\,CrO_3$, über welchem hellgelbe Flocken lagerten, erkannt werden konnte.

Ein erfreulicheres Resultat erhält man bei zweistündigem Kochen von gleichen Teilen einer konzentrierten neutralen Kaliumchromatlösung mit Wismuthoxydhydrat.

Es resultiert hieraus nach lange fortgesetztem wiederholten Auskochen mit Wasser ein hellorangefarbenes schweres Pulver, dessen Analyse ergiebt:

	I	II	
Bi_2O_3	93,21	93,28	$-\frac{93,28}{468} = 0,199 = 3\,Bi_2O_3$
CrO_3	6,59	6,82	$-\frac{6,82}{100,2} = 0,068 = 1\,CrO_3$
	99,80	100,10	

berechnet für $2\,Bi_2O_3\,CrO_3$

$Bi_2O_3 = 93,36\,\%$

$CrO_3 = 6,64\,\%$

also ein Salz mit der Formel $3\,Bi_2O_3\,CrO_3$.

Auch hier haben wir eine Verbindung, die immer wieder die eben erwähnte Zusammensetzung aufweist, selbst wenn man nicht genau nach den oben angegebenen Gewichtsverhältnissen arbeitet.

Dieses Salz, sowie das zuvor angeführte zeigten nach dem Glühen keine Zersetzung.

Während die Zusammensetzung der anderen basischen Wismuthsalze, wie wir dies beim Wismuthnitrat besonders deutlich sehen, bei verschiedener Konzentration und bei Anwendung warmen oder kalten Wassers sehr wechselt, finden wir die stets gleichartige Bildung der Chromate vollständig unabhängig von Konzentration und Temperatur.

Die vollständige Unlöslichkeit des chromsauren Wismuthoxyd von der Formel $Bi_2O_3\,2\,CrO_3$ in kaltem und kochendem Wasser, sowie dessen konstante Zusammensetzung benutzt J. Löwe zu einer quantitativen Bestimmungsmethode des Wismuth durch Fällung einer möglichst neutralen salpetersauren Lösung mit Kaliumbichromat. — Die neue Bestätigung des stets konstant zusammengesetzten Niederschlags von $Bi_2O_3\,2\,CrO_3$ dürfte vielleicht hiemit auch eine Anregung zu einer raschen titrimetrischen Bestimmungsmethode der Wismuthsalze geben.

Werden die Resultate vorliegender Arbeit zusammengefasst, so ersehen wir zunächst daraus, dass die als Farbstoffe im Handel vorkommenden hellorange bis tiefrote Nüancen des Bleichromats auf einen verschieden grossen Gehalt an basischem Bleichromat zurückzuführen sind und zwar nähert sich der Farbenton umsomehr dem Rot, je mehr basisches Salz zugegen ist. Das basische Bleichromat ist ein halbchromsaures Salz, dem je nach der Darstellungsweise die Formel $Pb\,Cr\,O_4\,Pb\,(OH)_2$ und $Pb\,Cr\,O_4\,PbO$ zukommt. Die Handelsware enthält nur letzteres Chromat, welches krystallinisch ist. Die Bildung des wasserfreien basischen Chromats auf nassem Wege ist in der Weise zu erklären, dass sich zunächst wasserhaltiges amorphes Chromat bildet, das nach ruhigem längeren Stehen unter Wasseraustritt in die krystallinische Form übergeht; wird durch Umrühren während dieser Zeit die Krystallisation gestört, so erhält man die verschiedenen Farbentöne des Orange. Filtriert man dagegen nach Bildung des wasserhaltigen Chromats die überstehende Flüssigkeit sofort ab und trocknet es, so bleibt es amorph und giebt die Hälfte seines Wassers bei 280° ab, während die andere Hälfte erst bei Rotglut entweicht, wobei dann das Chromat in die krystallinische Form übergeht.

Neutrale Chromate des Zink, Cadmium und Wismuth sind nur in Lösung bekannt; beim Verdunsten einer solchen Lösung zersetzt sich das Salz in unlösliches basisches und nicht krystallisierendes saures Salz.

Die basischen Chromate des Zink und Cadmium sind als halbchromsaure Salze sehr konstante Verbindungen, die sich unter verschiedenen Bedingungen bilden; ausserdem konnte die Bildung eines drittelchromsauren Zink $2\,(3\,Zn\,O,\,Cr\,O_3) + 3\,H_2\,O$ und eines dreiviertelchromsauren Cadmium $4\,Cd\,O,\,3\,Cr\,O_3 + 4\,H_2\,O$ nachgewiesen werden. Werden diese Salze in geschmolzenen KNa Salpeter eingetragen, so entsteht aus den Zinkchromaten ein Salz von der Formel $Zn\,Cr\,O_4\,10\,Zn\,O$, die Chromate des Cadmium dagegen verwandeln sich in halbchromsaures Salz.

Die Bildung und Zusammensetzung von Doppelverbindungen des Zinkkaliumchromats ist von den Konzentrationsverhältnissen und der Temperatur abhängig.

Während sich die Chromate des Zink und Cadmium durch Wassergehalt auszeichnen, und in Wasser umso löslicher sind, je mehr Chromsäure die Verbindungen enthalten, existieren vom Wismuth nur wasserfreie Salze, die in Wasser vollständig unlöslich sind. Durch verschiedene Reaktionen gelang die Darstellung von folgenden drei Salzen:

$$Bi_2 O_3\ 2\ Cr O_3$$
$$3\ Bi_2 O_3\ 2\ Cr O_3$$
$$3\ Bi_2 O_3\quad Cr O_3$$

Von diesen eignet sich das erste infolge seiner leichten Bildung sehr gut zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Wismuthsalzen, und dürfte es vielleicht auch noch gelingen, wie schon oben angedeutet, hierauf eine massanalytische Methode zur Bestimmung derselben zu gründen.